



ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE LA DIFFUSION INDUITE PAR LASER

F. Broutet, J. Desoyer, E. Fogarassy, P. Siffert

► To cite this version:

F. Broutet, J. Desoyer, E. Fogarassy, P. Siffert. ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE LA DIFFUSION INDUITE PAR LASER. Interactions Laser-Solides, Recuits par Faisceaux d'Energie / Laser-Solid Interactions and Transient Thermal Processing of Materials, 1983, Strasbourg, France. pp.C5-215-C5-221, 10.1051/jphyscol:1983534 . jpa-00223119

HAL Id: jpa-00223119

<https://hal.science/jpa-00223119>

Submitted on 1 Jan 1983

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE LA DIFFUSION INDUITE PAR LASER

F. Broutet, J.C. Desoyer, E. Fogarassy* et P. Siffert*

*Laboratoire de Métallurgie Physique, 40 avenue du Recteur Pineau,
86000 Poitiers, France*

**Centre de Recherches Nucléaires, Laboratoire PHASE, 67037 Strasbourg Cedex,
France*

Résumé - Une étude du phénomène de diffusion induite par faisceau laser de différents dopants dans le silicium est menée par Microscopie Electronique. Des points communs sont établis entre les résultats obtenus par cette méthode et par implantation (concentration maximum en solution solide, coefficient de ségrégation, apparition d'instabilités, ...). Les paramètres expérimentaux sont choisis (épaisseur déposée, type de dopant, énergie du laser, ...) de manière à favoriser la bonne intégration du dopant dans la matrice, ou, au contraire, l'apparition de cellules de ségrégation dues aux instabilités de l'interface solide-liquide. L'étude porte sur quatre dopants (Sb, Ga, Bi, In), pour différentes épaisseurs déposées (50 à 150 Å). Les résultats donnés par Microscopie sont en bon accord d'une part avec les résultats RBS, et d'autre part avec un modèle développé pour la diffusion induite par laser.

Abstract - Laser induced diffusion consists in a thin dopant film deposition on silicon followed by pulsed laser treatment. Depending on the thickness of the film, it results in a dopant distribution profile with a surface disordered layer which is analysed by transmission electron microscopy. Experimental results obtained for a ruby laser irradiation of thin films of different impurities of group III et V like Sb, Bi, Ga and In on silicon substrates, demonstrate the presence, in surface of treated samples, of a cellular structure, like for laser annealed ion implanted silicon.

I - INTRODUCTION

L'impact d'un laser pulsé a une durée extrêmement brève ; cela signifie que pendant un court laps de temps, une quantité très grande d'énergie est "déposée" sur la cible. Cette énergie fournie aux électrons par le faisceau laser est rapidement transférée au réseau et sert ainsi à chauffer puis à fondre une mince couche de surface de l'échantillon. Un front de fusion se propage jusqu'à une profondeur inférieure à 1 μm , et revient vers la surface à grande vitesse (quelques m/s). Si des atomes étrangers à la cible sont présents (par suite d'une implantation ou d'un dépôt), on assiste alors à une redistribution de ces atomes en profondeur dans l'échantillon, et à une recristallisation souvent parfaite de la couche de surface ainsi fondue.

Cependant, le phénomène de ségrégation des atomes de dopant entraîne parfois une accumulation de dopant devant l'interface solide-liquide et peut conduire à une destabilisation de l'interface, se concrétisant le plus souvent par une structure cellulaire /1, 2, 3/ où le dopant se trouve ségrégré dans les murs des cellules. Dans ce travail, nous étudions par Microscopie Electronique les instabilités qui se pro-

duisent après dépôt de dopant sur Si monocristallin, et recuit au laser rubis pulsé ($1,8 \text{ J/cm}^2$). Cette étude d'une part confirme les résultats détenus par RBS sur les mêmes échantillons, et d'autre part permet, à l'aide d'un modèle théorique de la diffusion induite par laser, de calculer les valeurs de k_1 (coefficient de ségrégation) et de D_L (coefficient de diffusion du dopant dans la phase liquide).

II - REALISATION DES ECHANTILLONS

II-1 - Dépôt

Les supports utilisés sont des tranches de Si de $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur orientées $\langle 111 \rangle$, coupées dans un cylindre monocristallin élaboré suivant la méthode Czochralski dopé au bore ou au phosphore. Ces disques sont ensuite polis mécaniquement afin d'obtenir un bon état de surface, puis rincés à l'acide fluorhydrique. Le film de dopant est déposé sur la surface du Si par évaporation sous vide, l'épaisseur déposée étant contrôlée par un système à quartz.

Nous avons choisi quatre dopants différents pour cette étude (Sb, Ga, In, Bi) et l'épaisseur déposée est comprise entre 50 et 150 Å.

II-2 - Recuit laser

Lorsque le dépôt de dopant est terminé, la surface de l'échantillon est irradiée avec le faisceau d'un laser rubis fonctionnant en mode déclenché, fournissant une densité d'énergie de $1,8 \text{ J/cm}^2$. La durée d'impulsion du laser utilisé est de 20 ns.

La procédure utilisée pour la fabrication des jonctions est donc relativement simple et rapide. Peu de précautions particulières sont nécessaires : ainsi, le recuit laser s'effectue en atmosphère ambiante.

II-3 - RBS

La RBS a permis d'étudier les concentrations obtenues par la méthode de dépôt et recuit laser. La technique de la retrodiffusion a montré qu'il existait dans tous les échantillons :

- une couche de surface, plus ou moins perturbée et riche en dopant
- une distribution en profondeur des atomes de dopant en position substitutionnelle.

La quantité de dopant ségrégué en surface, dépend du dopant utilisé. En effet, celle-ci croît lorsque l'on passe de l'antimoine au gallium, puis au bismuth et enfin à l'indium. En même temps la quantité de dopant laissé en position substitutionnelle décroît. Les concentrations maxima en position substitutionnelle

obtenues sont les suivantes /4/ :

dopant	C_s^o	C_s^{\max}
Sb	7.10^{19}	$1,3.10^{21}$
Ga	$4,5.10^{19}$	9.10^{20}
In	8.10^{17}	$1,5.10^{20}$
Bi	8.10^{17}	3.10^{20}

III - OBSERVATIONS

Les échantillons ont été observés sur un microscope électronique Jeol 200 CX, après réalisation de coupes planes et perpendiculaires. Une méthode de préparation des coupes perpendiculaires par bombardement ionique a été mise au point pour obtenir des plages d'observation de grandes dimensions et un taux de réussite des préparations élevé. Les coupes planes sont réalisées également par BI, en attaquant seulement le côté opposé à la surface intéressante.

Ces deux méthodes permettent d'étudier les structures fines créées par le recuit laser (précipitation, structure cellulaire, couche de surface), structure que la RBS ne peut pas dévoiler.

III-1 - Vérification des dépôts

A la vue des structures hétérogènes après recuit laser pour certains dopants, nous avons été conduits à contrôler la qualité initiale des dépôts. Ceux-ci se révèlent hétérogènes pour l'indium et le gallium (dopants pour lesquels nous avons observé des structures hétérogènes après recuit laser) et assez homogènes pour l'antimoine et le bismuth. Les figures 1 à 4 présentent l'aspect de ces dépôts au microscope électronique.

III-2 - Couches traitées au laser

- Indium

Sur les figures 5 et 6, on peut observer la structure obtenue avec un dépôt de 100 Å d'In. La coupe plane (figure 5) réalisée après attaque chimique de la couche de surface montre clairement la formation de cellules de ségrégation, d'un diamètre d'environ 400 Å, et regroupées en une structure cellulaire beaucoup plus large (diamètre moyen : 3500 Å). L'origine de cette deuxième structure cellulaire, mal formée, n'a pas été déterminée, mais elle est probablement due à l'hétérogénéité

du dépôt brut, observé figure 4. Grâce à la coupe perpendiculaire (figure 6), on peut estimer la profondeur d'apparition des cellules de ségrégation ($\sim 550 \text{ \AA}$) ainsi que l'épaisseur de la couche de surface ($\sim 200 \text{ \AA}$). Celle-ci est composée d'un agglomérat de Si et d'In.

- Bismuth

Les figures 7 et 8 présentent le résultat d'un dépôt de Bismuth de 100 \AA suivi du recuit laser. On distingue sur la coupe perpendiculaire (figure 8) la présence d'une couche de surface composée de Bi et de Si d'environ 130 \AA , et d'une zone s'étendant jusqu'à 600 \AA , comportant des filaments composés de bismuth pur. Cette structure de ségrégation très particulière n'a jamais été rapportée après implantation. La coupe plane (figure 7) révèle sur sa partie droite, les restes de la couche de surface après attaque chimique, et, sur sa partie gauche l'émergence à la surface des filaments observés figure 8 (points noirs).

- Gallium

Les échantillons avec dépôt de gallium (de 120 \AA) présentent à peu près le même aspect que pour l'indium :

- des cellules de ségrégation (environ 400 \AA), regroupées en une structure cellulaire de plus grande dimension (environ 3000 \AA), bien fermées.
- une couche de surface composée de petits paquets de gallium et de silicium.

La coupe plane révèle les deux structures cellulaires (figure 9) et la figure 10 (coupe perpendiculaire) permet d'apprécier la profondeur d'apparition des cellules de ségrégation ($\sim 1350 \text{ \AA}$).

- Antimoine

Les échantillons avec un dépôt de Sb de 100 et 150 \AA n'ont donné lieu à aucune observation d'instabilité de l'interface (ni cellules de ségrégation, ni couches de surface).

INTERPRETATION

A l'aide d'un modèle théorique décrivant le phénomène de diffusion induite par laser, on peut tracer des courbes $x = f(e)$, profondeur d'apparition des cellules de ségrégation en fonction de l'épaisseur déposée. Pour ce calcul, nous utilisons la valeur de la concentration maximum admissible par le solide C_s^{\max} déterminée par RBS, k_1 le coefficient de ségrégation, et D_L , le coefficient de diffusion du dopant dans la phase liquide, qui interviennent comme paramètres dans le calcul, sont choisis de manière à ce que la courbe calculée $x = f(e)$ passe par les points expérimentaux déterminés par ME et dont les valeurs sont données dans le tableau ci-dessus.

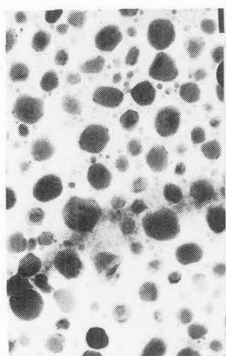


Fig.1
G = 50 000



Fig.2
G = 30 000

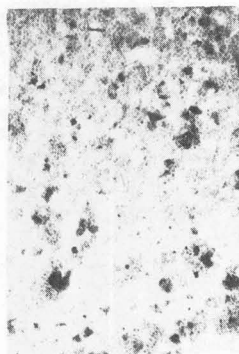


Fig.3
G = 50 000

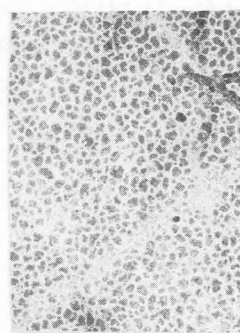


Fig.4
G = 30 000

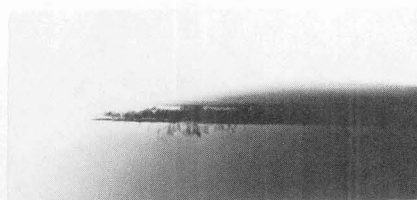


Fig.6 G = 100 000

Fig.5 G = 50 000

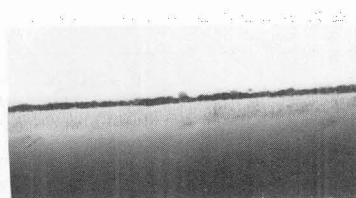
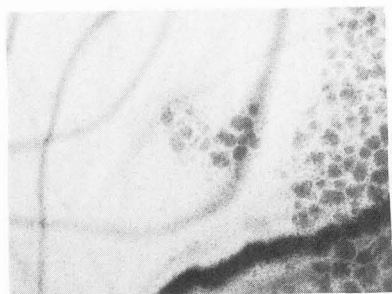


Fig.8 G = 73 000

Fig. 7 G = 100 000

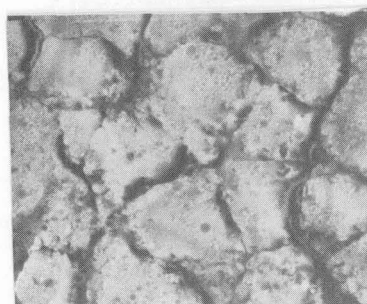


Fig.10 G = 73 000

Fig.9 G = 50 000

Les résultats de ces calculs sont représentés figures 11 et 12 pour l'indium et le bismuth et permettent de dégager les valeurs suivantes :

	k_i	D_L (cm^2/s)
In	0,004	$1,10^{-4}$
Bi	0,026	$0,7 \cdot 10^{-4}$

Les valeurs de D_L sont comprises entre les valeurs de Shashkov /5/ et celles de Kodera /6/.

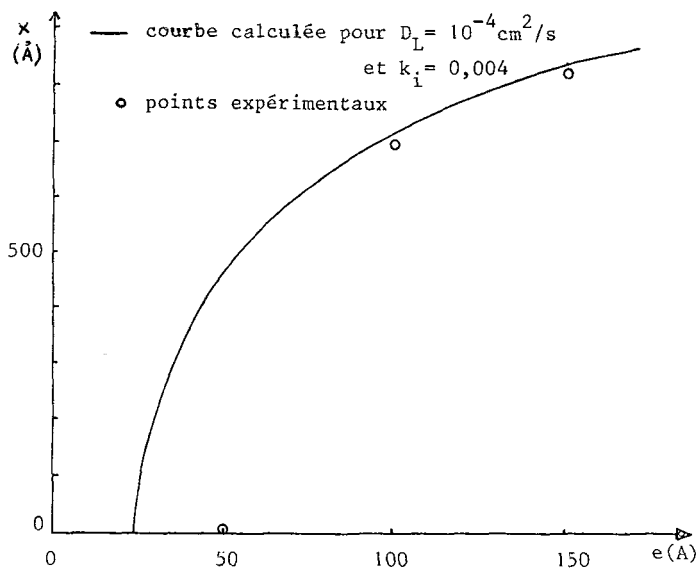


Fig.11 - Indium

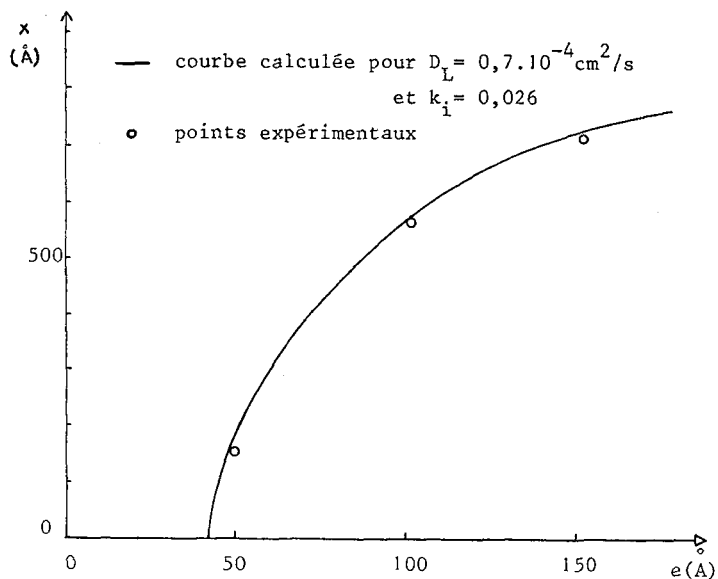


Fig.12 - Bismuth

CONCLUSION

Cette étude menée par Microscopie Electronique a montré sans ambiguïté les instabilités de l'interface solide liquide lors de la recristallisation rapide consécutive à la fusion rapide par laser, après dépôt de dopant.

Le processus de ségrégation, de précipitation du dopant en excès, qui avait été largement étudié pour le recuit laser après implantation, se déroule également au cours du recuit laser après dépôt, et conduit à la formation de cellules de ségrégation.

Le calcul théorique adapté à la diffusion induite par laser permet, pour les différents dopants d'accéder à des valeurs de D_L comparables à celles trouvées dans la littérature, ainsi qu'à des valeurs de k_1 inférieures à celles habituellement proposées.

REFERENCES

1. VAN GURP G.J., EGGERMONT G.E.J., TAMMINGA Y., STACY W.T. and GIJSBERS J.R.M.. Appl. Phys. Lett. 35 (3) (1979) 273.
2. CULLIS A.G., WEBBER H.C., MAC CAUGHAM D.V. and CHEW N.G.. "Laser and Electron Beam Processing of Materials". Edited by C.W. WHITE and P.S. PEERCY, p. 183, Academic Press (1980).
3. WHITE C.W., WILSON S.R., APPLETON B.R. and NARAYAN J.. "Laser and Electron Beam Processing of Materials". Edited by C.W. WHITE and P.S. PEERCY, p. 124, Academic Press (1980).
4. FOGARASSY E., STUCJ R., J.J. and A. GROB, P. SIFFERT... "Laser and Electron Beam Processing of Materials" . Edited by C.W. WHITE and P.S. PEERCY, p. 117, Academic Press (1980).
5. SHASHKOV Yu. M. and GUREVICH V.M.. Russian J. of Phys. Chemistry 42 (8) (1968) 1082.
6. KODERA H.. Jap. J. of Appl. Phys. 2 N° 4 (1963) 212.